

CLIPPEDIMAGE= JP405078197A

PAT-NO: JP405078197A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05078197 A

TITLE: PRODUCTION OF TIO2-SNO2 FILM

PUBN-DATE: March 30, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKAMURA, TAKESHI

SEKI, YOUJI

SAGAWA, NOBUKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KYOCERA CORP	N/A

APPL-NO: JP04055235

APPL-DATE: March 13, 1992

INT-CL (IPC): C30B029/16;C30B023/08 ;C30B025/06 ;H01L021/316 ;H01B005/14  
;H01B013/00

US-CL-CURRENT: 427/255.37

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable production of a  $TiO_2$ - $SnO_2$  solid solution film remarkably excellent in crystallinity at a high speed at a low temperature and to further improve the crystallinity by heat treatment.

CONSTITUTION: Oxygen is supplied to a film formation area on a substrate while forming a  $TiO_2$ - $SnO_2$  film on the surface of a prescribed substrate 2 by vaporizing a vaporization substance from a vacuum-deposition source 1 composed of  $TiO_2$  and  $SnO_2$  so as to form a  $TiO_2$ - $SnO_2$  solid solution film. The resultant solid solution film is subsequently subjected to rearrangement of crystal by heating in an oxidative atmosphere at  $\geq 1350^\circ C$  and then to spinodal decomposition by heating in an oxidative atmosphere at  $\geq 800^\circ C$ .

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78197

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/16		7821-4 G		
23/08	Z	9040-4 G		
25/06		9040-4 G		
H 01 L 21/316	Y	8518-4 M		
// H 01 B 5/14	A	7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全8頁) 最終頁に続く

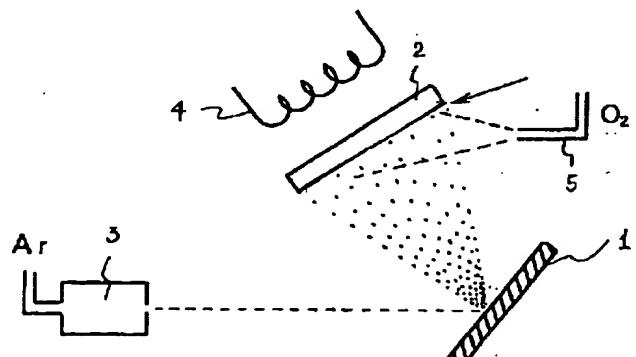
(21)出願番号	特願平4-55235	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地 の22
(22)出願日	平成4年(1992)3月13日	(72)発明者	岡村 健 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-76848	(72)発明者	積 洋二 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内
(32)優先日	平3(1991)3月15日	(72)発明者	佐川 信和 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 TiO<sub>2</sub>—SnO<sub>2</sub>膜の製法

(57)【要約】

【構成】 TiO<sub>2</sub> および SnO<sub>2</sub> からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に TiO<sub>2</sub>—SnO<sub>2</sub> 膜を成膜すると同時に、基板の成膜領域に酸素を供給することにより TiO<sub>2</sub>—SnO<sub>2</sub> 固溶体膜を生成させ、さらにこの固溶体膜を酸化性雰囲気中で 1350°C 以上で加熱し結晶の再配列を行い、さらに酸化性雰囲気中で 800°C 以上で加熱スピノーダル分解を生じさせる。

【効果】 低温で且つ高速成膜で非常に結晶性の高い TiO<sub>2</sub>—SnO<sub>2</sub> の固溶体膜を作製することができるとともに、熱処理によりその結晶性をさらに高めることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $TiO_2$  および  $SnO_2$  からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に  $TiO_2 - SnO_2$  膜を成膜すると同時に、前記基板の成膜領域に酸素を供給することにより  $TiO_2$  と  $SnO_2$  との固溶体からなる膜を生成させることを特徴とする  $TiO_2 - SnO_2$  膜の製法。

【請求項2】  $TiO_2$  および  $SnO_2$  からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に  $TiO_2 - SnO_2$  膜を成膜すると同時に、前記基板の成膜領域に酸素を供給することにより  $TiO_2$  と  $SnO_2$  との固溶体からなる膜を生成させた後、さらに該固溶体膜を  $1350^{\circ}C$  以上の酸化性雰囲気で熱処理することを特徴とする  $TiO_2 - SnO_2$  膜の製法。

【請求項3】  $TiO_2$  および  $SnO_2$  からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に  $TiO_2 - SnO_2$  膜を成膜すると同時に、前記基板の成膜領域に酸素を供給することにより  $TiO_2$  と  $SnO_2$  との固溶体からなる膜を生成させる成膜工程と、前記固溶体膜を酸化性雰囲気中で  $800^{\circ}C$  以上で加熱しスピノーダル分解させる分解工程とを具備することを特徴とする  $TiO_2 - SnO_2$  膜の製法。

【請求項4】  $TiO_2$  および  $SnO_2$  からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に  $TiO_2 - SnO_2$  膜を成膜すると同時に、前記基板の成膜領域に酸素を供給することにより  $TiO_2$  と  $SnO_2$  との固溶体からなる膜を生成させた成膜工程と、

前記固溶体膜を  $1350^{\circ}C$  以上の温度で熱処理する工程と、

前記熱処理後の固溶体膜を酸化性雰囲気中で  $800^{\circ}C$  以上で加熱しスピノーダル分解させる工程とを具備することを特徴とする  $TiO_2 - SnO_2$  膜の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、  $TiO_2$  と  $SnO_2$  からなる膜の製法に関するものであり、詳細には、  $TiO_2$  と  $SnO_2$  の固溶体からなる膜あるいは  $TiO_2 - SnO_2$  スピノーダル分解した膜の新規な製法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 従来より、  $TiO_2 - SnO_2$  系酸化物は、その組成比や化学量論組成比を調整することにより機能性を有する材料として注目されており、最近では、  $TiO_2 - SnO_2$  系酸化物をスピノーダル分解させて微細な組織を形成させることにより、さらに機能性を向上させようとする試みが行われている。

【0003】 従来より、  $TiO_2 - SnO_2$  系酸化物固溶体やスピノーダル分解した物質は、例えばゾルゲル法等により作製されている。この方法は  $Ti$  および  $Sn$  の金属のアルコキシドを溶剤中にて混合し、これを所定

の基板に塗布乾燥後、  $500 \sim 1000^{\circ}C$  の酸化性雰囲気中で焼成した後、  $1400^{\circ}C$  以上の酸化性雰囲気での熱処理により、  $TiO_2$  と  $SnO_2$  を固溶させることができ、またスピノーダル分解させるためにはこの固溶体を  $800^{\circ}C$  以上の酸化性雰囲気中で熱処理することにより得られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、上記ゾルゲル法によれば、有機物の熱分解に伴い、膜自体がポーラスとなり、緻密で平滑な膜が得られにくいという問題がある。しかも、その焼成温度、焼成雰囲気等の設定条件が多くこれらを管理するのが難しく、しかも緻密な固溶体膜を得ようとする場合、1サイクルで  $1000 \text{ \AA}$  程度の極めて薄い膜のレベルでしか生じないために、厚い膜を作成しようとする場合には所定の基板への上記の塗布、乾燥、焼成を繰り返し行う必要があり、しかもそのために膜中に不純物の混入の恐れがある。

【0005】 よって、本発明は、結晶性に優れた  $TiO_2 - SnO_2$  固溶体およびスピノーダル分解した  $TiO_2 - SnO_2$  膜を作成することのできる新規な方法を提供するものである。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題点に対して検討を重ねた結果、膜生成手段として PVD 法（物理的気相合成法）を用いて成膜するにあたり、成膜する基板表面の成膜領域に例えれば酸素ガスを吹きつけ、充分な酸素を供給することにより、  $TiO_2 - SnO_2$  が均一に固溶した膜が生成されることを見出した。さらに本発明者等は、この固溶体膜を所定の温度にて加熱処理することによりその固溶体膜の結晶性が飛躍的に向上すること、さらにはかかる固溶体膜を用いて加熱処理することにより安定したスピノーダル分解が生じることを見出したものである。

【0007】 即ち、本発明の  $TiO_2 - SnO_2$  膜の製法は、  $TiO_2$  および  $SnO_2$  からなる蒸着源より蒸着物質を蒸発させ、所定の基板表面に  $TiO_2 - SnO_2$  膜を成膜すると同時に、前記基板の成膜領域に酸素を供給することにより  $TiO_2 - SnO_2$  固溶体膜を生成させることを特徴とするものであり、さらに、前記固溶体膜を酸化性雰囲気中で  $1350^{\circ}C$  以上で加熱し結晶の再配列を行うことを特徴とするものである。さらに本発明は、上記の成膜工程にて得られた固溶体膜を所望により上記結晶の再配列を行った後、酸化性雰囲気中で  $800^{\circ}C$  以上で加熱しスピノーダル分解を生じさせることを特徴とするものである。

【0008】 以下、本発明を図面を参照しながら詳述する。

【0009】 図1は、本発明における成膜方法を説明するための図である。図1において、1は蒸着源、2は基板である。本発明によれば、蒸着源1として、  $TiO_2$  、

および  $SnO_2$  からなるバルク体を用いる。具体的には  $TiO_2$  粉末と  $SnO_2$  粉末を混合成形し、700°C 程度の酸化性雰囲気中で焼成したものであり、その密度は 50~90% 程度からなるものである。また、この蒸着源 1 の各酸化物の組成は、生成する膜の機能に応じて所望の割合に制御できるが、最終的にスピノーダル分解を生じさせる場合には、 $TiO_2 : SnO_2$  が実質上 3 : 7~7 : 3 であることが望ましい。

【0010】次に、蒸着源 1 より、 $TiO_2$  および  $SnO_2$  を蒸発させるが、蒸発手段としては蒸着源 1 を適当な加熱手段（図示せず）を用いて 1700~2000°C に加熱することにより前記酸化物の蒸気を発生させることができると、望ましくは蒸着源 1 に対して例えばイオンビーム 3 によりアルゴンイオンを照射することにより蒸着物質をスパッタすることが望ましい。その他に通常の真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等を採用することもできる。

【0011】蒸着源 1 より発生した蒸着物質は、基板 2 の表面に  $TiO_2 - SnO_2$  として成膜されるが、本発明によれば、基板の成膜領域に適当な酸素供給手段 5 により酸素を供給させることが重要である。これは、成膜時に  $TiO_2$  および  $SnO_2$  自体の酸素の欠乏を防止することを主たる目的とするものであり、酸素を供給することにより  $TiO_2$  と  $SnO_2$  とが均質に固溶した膜を生成することができる。即ち、酸素の供給なしに成膜を行うと成分中の  $SnO_2$  の酸素が解離して目的の化学量論組成の膜を得ることができないためである。酸素供給手段 5 としては、図 1 に示すように酸素ガスを基板におよそ 2~10 sccm 程度の流量で供給すればよい。

【0012】また、この時の基板 2 は、適当な加熱手段により所定の温度に加熱されていることが望ましい。これは、蒸着物質が基板表面で配列する際のエネルギーを付与するものであり、例えば、ヒータ 4 を用いて加熱する場合には、その基板温度は 300°C 以上、特に 500~700°C の範囲に設定される。これは、基板温度が 300°C よりも低いとアモルファス状の膜となりやすいため加熱処理を行っても固溶体は生成せず、また基板温度が 700°C を越えると  $SnO_2$  の蒸発が激しく、 $Ti : Sn$  比の制御が困難となりやすいためである。

【0013】このような成膜時にエネルギーを付与するための方法としては、ヒータ等の加熱手段の他に、図 8 に示すように基板の成膜領域に対してイオンビーム 6 を照射することもできる。この方法によれば、加熱方法を必要とせず、低温プロセスで成膜することができるため特に有効である。具体的には、100~300 eV、 $150 \mu A/cm^2$  以上、特に 200~300  $\mu A/cm^2$  の条件で照射すればよい。イオンが  $150 \mu A/cm^2$  より低いと、前記と同様にアモルファス状の膜となりやすく、逆に  $300 \mu A/cm^2$  を越えると膜自体がスパッタされて膜の制御が困難となるためである。

【0014】特に、本発明によれば、図 6 に示すように例えばアルゴン等で希釈した酸素のイオンビームを照射することにより、成膜時の酸素供給とエネルギー供給とを同時に行うことができるために特に有効である。

【0015】また、上記成膜時において用いられる基板としては、1400°C での加熱によって膜成分との反応が無いか、反応しても反応速度が遅く、しかも成膜される  $TiO_2 - SnO_2$  膜の特定の結晶面と実質的に同一の格子配列を有する基板が膜の結晶性の点から望ましく、具体的には、サファイアの (011-2) R 面、(112-0) A 面及び (0001) C 面であることが望ましい。さらにその他の条件として、反応炉内の圧力は  $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  torr に設定されるのが適当である。

【0016】次に、本発明によれば、上記の方法により得られた  $TiO_2 - SnO_2$  固溶体膜に対して、1350°C 以上、特に 1400~1500°C の酸化性雰囲気中で熱処理を行う。この熱処理によれば、結晶の再配列を行うことができ、図 5 の比較からも明らかのように結晶の再配列により膜の結晶性を高めることができる。また、この熱処理によれば、後述する実施例から明らかのように基板としてサファイアの (011-2) の R 面を用いた場合に、固溶体膜は基板に対してエピタキシャル成長していることが確認される。なお、通常、 $TiO_2$  は  $Al_2O_3$  と 1200°C 程度で容易に反応するためのこの熱処理に際しては、 $TiO_2$  のサファイア基板との反応を抑制しつつ結晶の再配列を行うことが重要であり、そのためには上記温度範囲での熱処理時間を 10 秒~5 分程度に短時間で行うことが必要である。

【0017】さらに、本発明によれば、上記の方法によって得られた  $TiO_2 - SnO_2$  固溶体膜に対して 800~1200°C の大気中等の酸化性雰囲気中で 5 分~100 時間熱処理することにより固溶体膜のスピノーダル分解を生じさせることができる。この熱処理の温度が 800°C より低いとスピノーダル分解は実質的に生じず、逆に 1200°C より高いと膜は基板との固相反応を起こし望ましくない。

#### 【0018】

【作用】本発明によれば、 $TiO_2$  と  $SnO_2$  からなる蒸着源を用いて、物理蒸着法により、成膜するに際して基板の成膜領域への酸素を供給を行うことにより  $TiO_2 - SnO_2$  固溶体膜を作成することができる。しかもかかる膜を所定の温度で短時間加熱することにより固溶体膜の再配列が生じるとともに基板として適当なものを選択することにより基板に対してエピタキシャル成長させることができる。また、かかる固溶体を用いて適当な加熱処理を行いスピノール分解を生じさせると、均質で安定した微細組織を有する  $TiO_2 - SnO_2$  膜を形成することができる。

#### 【0019】

## 【実施例】

## 実施例1

ターゲット1として $TiO_2 : SnO_2$ が1:1からなる組成で密度4.0 g/cm<sup>3</sup>の焼結体を準備した。このターゲットを図1に示すような反応炉内に設置するとともに、基板2として25mm×25mm×0.3mmの大きさのサファイア基板（R面）を図1に示す位置に配置し、炉内の圧力を $5 \times 10^{-4}$  torrに設定した。そしてターゲットに対してアルゴンイオンを照射し、ターゲットよりスパッタした。一方、基板1に対して基板1の背面にヒータ4をセットし、基板を200~700°Cの範囲に加熱した。また基板の成膜領域に対してノズルを向け、酸素を5sccmの流量で供給した。この状態で3時間成膜を行ったところ、3000Åの膜が生成された。

【0020】得られた膜に対して、CuK $\alpha$ -X線回折測定を行った。その結果を図1に示した。図1によれば、基板温度200°Cでは $TiO_2 - SnO_2$  (101)面のピークは観察されず、固溶体が生成されていなかつたが、基板温度を300°C以上に設定し、その温度を高めることにより $TiO_2 - SnO_2$  (101)面ピークが大きくなり、膜自体が(101)面方向に配向していることがわかった。

【0021】一方、比較として、上記の条件のうち、酸素の供給を全く行わずに成膜を行い、3000Åの膜を得た。この膜を電子顕微鏡で観察したところ、表面が荒れたポーラスな膜であった。そこでこの膜に対してXPS (X線光電子分光分析) を測定した結果を図2および図3に示した。その結果、膜中には成膜時の還元作用によると思われるSn金属やSnOが観察され、化学量論比に対して酸素が欠乏していることがわかった。そこで、この膜に対して酸素を供給させる目的で大気中で1時間熱処理を行ったところ、結晶の粒成長が見られた。また、この膜に対してX線回折測定を行ったところ、 $TiO_2 - SnO_2$  (101)面ピークは観察されず、固溶体は全く生成されていなかつた。

【0022】次に、本発明法により得られた固溶体膜を1450°Cの大気中で1分間保持し、室温まで徐冷した。処理後の膜に対して、X線回折測定を行い、処理前の膜とのチャートの比較を行った。その結果を図5に示した。図5によれば、処理前にチャートのピークやグランドに小さなリップルの発生が認められたのに対して、熱処理を施すことによりリップルが消失するとともに、ピークがシャープになっており、膜の結晶性が向上したことが理解される。また処理後の膜に対して電子線回折を測定したところ、スポットパターンが見られ、膜が単結晶化していることがわかった。さらにサファイアのR面(011-2)と固溶体膜の(101)面の格子配列について検討したところ、両者の格子配列が実質的に同一になっていることが確認され、これによりサファイア

基板に対して固溶体膜がエピタキシャル成長していることが確認された。

【0023】次に、上記のようにして得られた固溶体膜に対して、900°Cの大気中で5~60分間熱処理を行い、各時間毎により得られた膜に対してX線回折測定を行った。その結果を図6および図7に示した。図6および図7によれば、熱処理時間を長くするに従い、固溶体膜のピークである(101)面ピーク、および(202)面ピークが徐々に小さくなるに従い、それらのピークの両側にチタンリッチ相のサテライトピークおよびスズリッチ相のサテライトピークが発現した。この現象は典型的なスピノーダル分解の発生を示すものである。因みに電子顕微鏡により組織を観察したところ、ほぼ10nmの間隔でラメラ状の構造に見られ、その各組織に対してEDS (エネルギー分散型X線分析) により分析を行ったところ、白色部分がTi組成に富み、黒色部分がSnに富んだ組織となっていることがわかった。

## 【0024】実施例2

ターゲット1として $TiO_2 : SnO_2$ が1:1からなる組成で密度4.0 g/cm<sup>3</sup>の焼結体を準備した。このターゲットを図8に示すような反応炉内に設置するとともに、基板2として25mm×25mm×0.3mmの大きさのサファイア基板（R面）を図8に示す位置に配置し、炉内の圧力を $5 \times 10^{-4}$  torrに設定した。そしてターゲットに対してアルゴンイオンを照射し、ターゲットよりスパッタした。一方、基板1に対して図8に示すようにアルゴンで希釈した酸素イオンビームを照射し、そのエネルギー値を100~300eVで、150 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、250 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>とした。この状態で、3時間成膜を行ったところ、3000Åの膜が生成された。

【0025】得られた膜に対して、CuK $\alpha$ -X線回折測定を行った。その結果を図9に示した。図9から明らかに、 $TiO_2 - SnO_2$  (101)面ピークが認められ、膜自体が(101)面方向に配向していることがわかった。

【0026】得られた膜に対して、1450°Cの大気中で1分間保持し、室温まで徐冷した。その後、900°Cの大気中で60分間熱処理を行った。得られた膜のに対してX線回折測定を行ったところ、実施例1と同様にチタンリッチ相のサテライトピークおよびスズリッチ相のサテライトピークが認められ、スピノーダル分解が発生したことを確認した。

## 【0027】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の方法によれば、従来のゾルゲル法等に比較して低温で且つ高速成膜で非常に結晶性の高い $TiO_2 - SnO_2$ の固溶体膜を作成することができるとともに、熱処理によりその結晶性をさらに高めることができる。さらにこの結晶性の高い固溶体膜に対して熱処理によりスピノーダル分解を

安定して生じさせることができるとともに均質な組織を生成することができる。

【0028】これによりスピノーダル分解を利用した微細組織によりセンサ素子やその他の機能性酸化膜としてその実用化を進めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の $TiO_2 - SnO_2$ 膜を作成する装置の概略配置図である。

【図2】本発明の方法により得られた $TiO_2 - SnO_2$ 膜の基板温度に対するX線回折チャートの変化を示す図である。

【図3】比較法により得られた $TiO_2 - SnO_2$ 膜のX線光電子分光分析チャート(440~470 eV)を示す図である。

【図4】比較法により得られた $TiO_2 - SnO_2$ 膜のX線光電子分光分析チャート(470~500 eV)を示す図である。

【図5】成膜工程後の膜と、熱処理後の膜のX線回折チャートである。

\*チャートを示す図である。

【図6】スピノーダル分解工程における膜の熱処理時間に対するX線回折チャート( $2\theta = 30 \sim 40^\circ$ )の変化を示す図である。

【図7】スピノーダル分解工程における膜の熱処理時間に対するX線回折チャート( $2\theta = 70 \sim 80^\circ$ )の変化を示す図である。

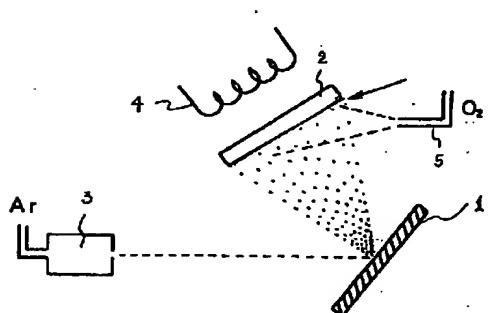
【図8】本発明の $TiO_2 - SnO_2$ 膜を作成する装置の他の態様を示す概略配置図である。

10 【図9】実施例2において得られた $TiO_2 - SnO_2$ 膜のX線回折チャート図である。

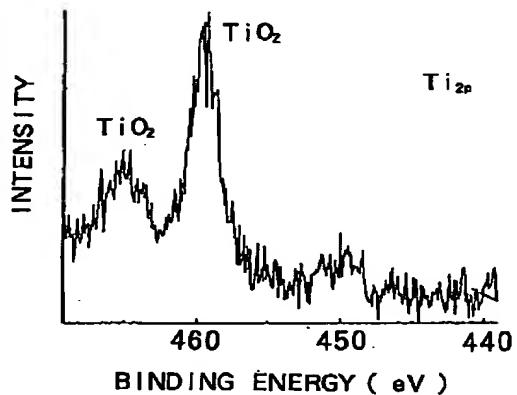
【符号の説明】

- 1 蒸着源
- 2 基板
- 3 イオンビーム
- 4 ヒータ
- 5 酸素供給手段

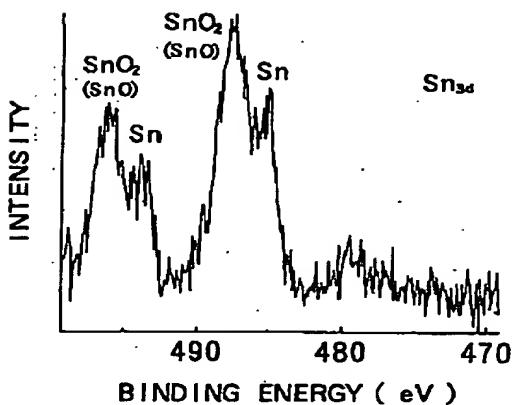
【図1】



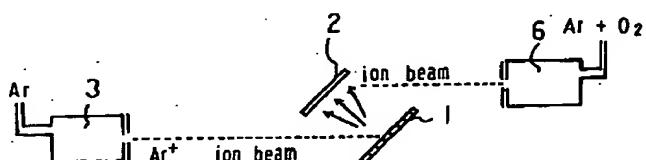
【図3】



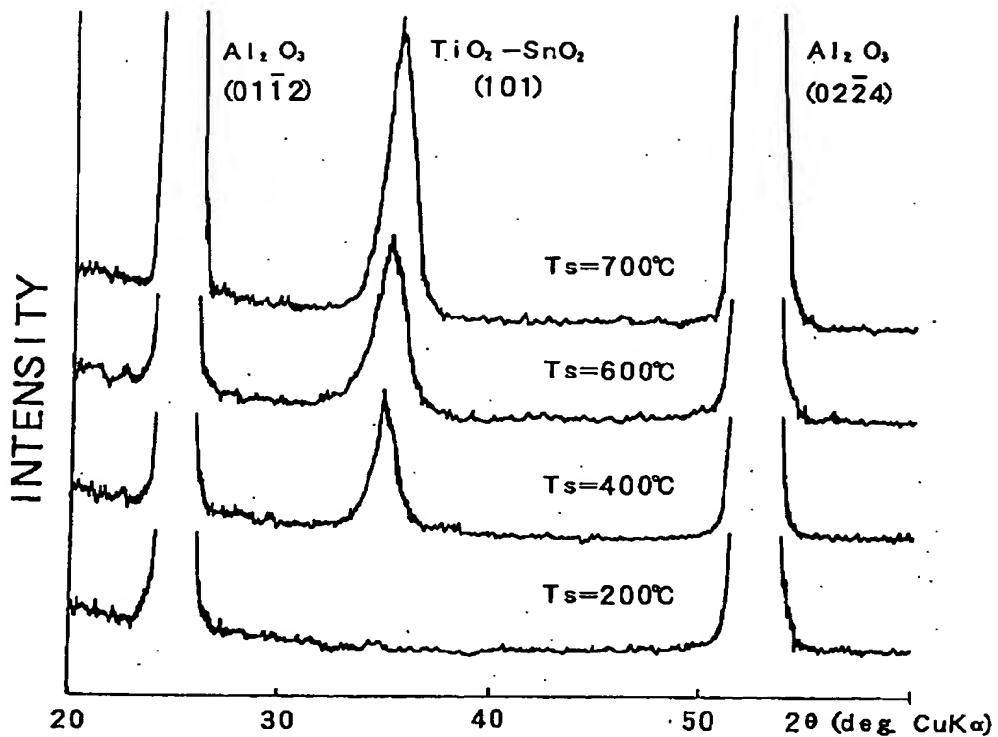
【図4】



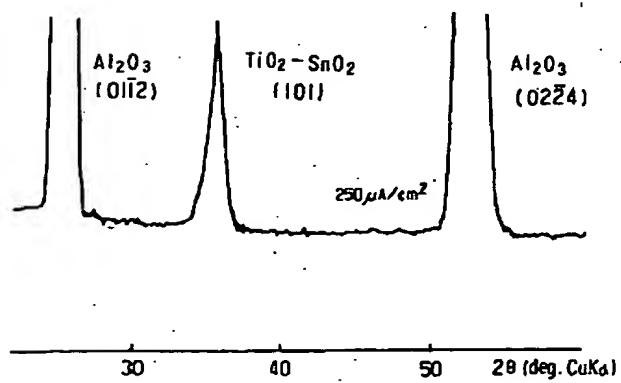
【図8】



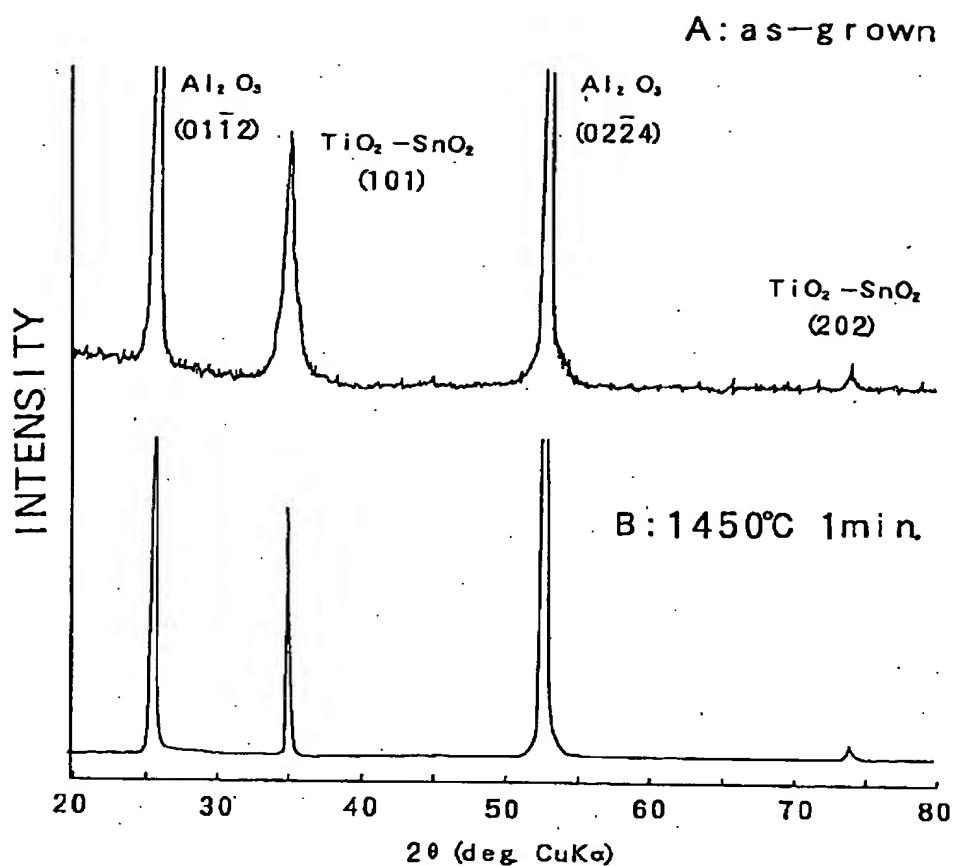
【図2】



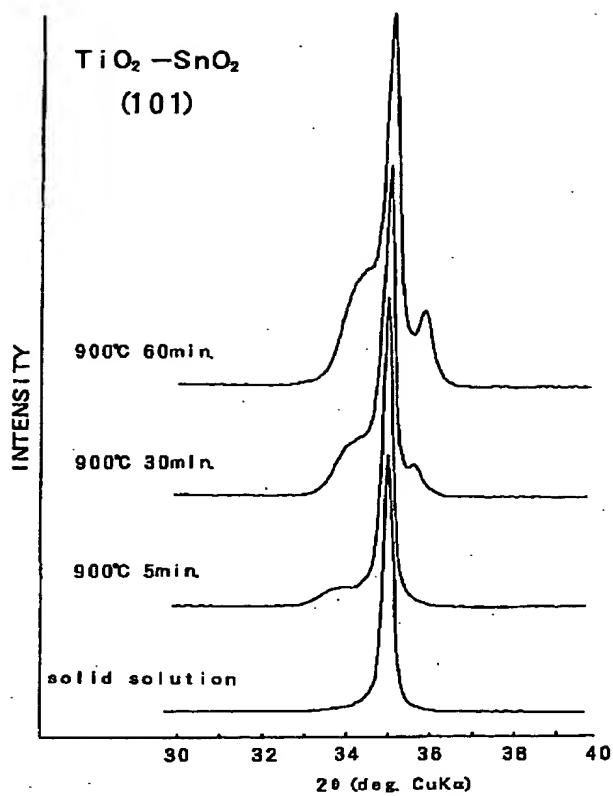
【図9】



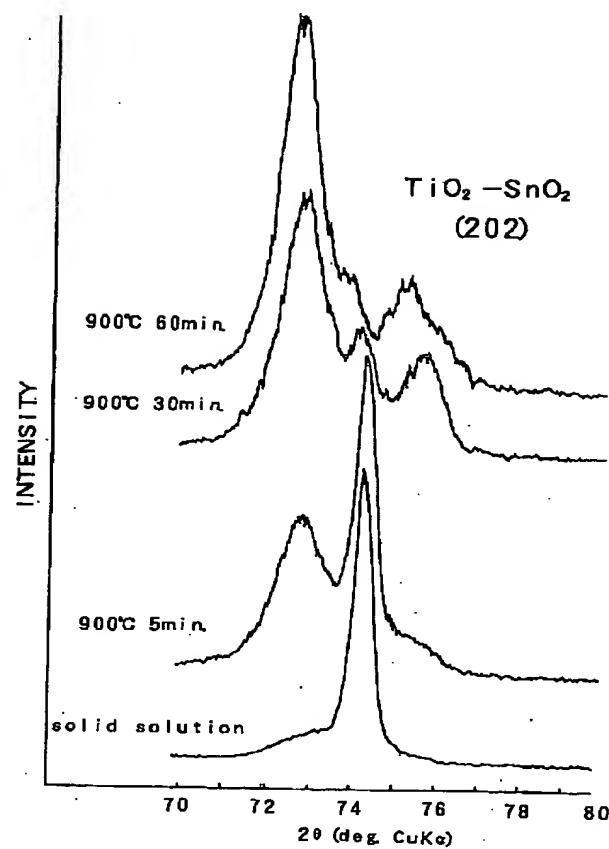
[図5]



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 B 13/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

5 0 3 B 7244-5G